

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031299 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/10, C08K 5/09,
5/07, C09J 201/10, 11/06, C09K 3/10

市中央区二宮町 3丁目 1-5-5 O 4 Hyogo (JP). 岡本敏彦 (OKAMOTO,Toshihiko) [JP/JP]; 〒673-0017 兵庫県 明石市 野之上 1丁目 19-19 Hyogo (JP). 安藤寛 (ANDO,Hiroshi) [JP/JP]; 〒673-0849 兵庫県 明石市 茶園場町 3-2-7 18 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012113

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3丁目 2-4 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2003年9月22日 (22.09.2003)

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(30) 優先権データ:
特願2002-290538 2002年10月2日 (02.10.2002) JP
特願2003-18064 2003年1月27日 (27.01.2003) JP

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3丁目 2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 若林克勇 (WAKABAYASHI,Katsuyu) [JP/JP]; 〒651-0093 兵庫県 神戸



A1

(54) Title: ONE-PART CURABLE COMPOSITION

WO 2004/031299

(54) 発明の名称: 1液型硬化性組成物

(57) Abstract: A one-part curable composition, characterized in that it comprises (A) an organic polymer having a silicon-containing group and being capable of crosslinking through the formation of a siloxane bonding, (B) a metal carboxylate and (C) a carboxylic acid in a molar amount less than that of the metal carboxylate of (B) component. The composition combines practically satisfactory restoration percentage, durability, creep resistance, storage stability and adhesiveness.

(57) 要約: (A) シロキサン結合を形成することによって架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体、(B) カルボン酸金属塩、および (C) (B) 成分のカルボン酸金属塩のモル量より少ないモル量のカルボン酸を含有することを特徴とする一液型硬化性組成物であり、実用的な復元率、耐久性、耐クリープ性、貯蔵安定性、接着性を兼ね備えている。

明細書

1 液型硬化性組成物

技術分野

本発明は、シロキサン結合を形成することによって架橋し得るケイ素含有基（以下、「反応性ケイ素基」ともいう。）を有する有機重合体を含有する1液型硬化性組成物に関する。

背景技術

分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても、湿分等による反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。

これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、（特許文献1）、（特許文献2）、（特許文献3）、（特許文献4）、（特許文献5）、（特許文献6）、（特許文献7）、などに開示されており、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、壁仕上げ用接着剤、および、車両パネル用接着剤などに用いられる接着剤用樹脂が、復元性や耐クリープ性に劣る場合には、被着体の自重や外部からの応力により接着剤層が経時で変形し、パネル・タイル・石材などがズレる場合がある。また、天井仕上げ用接着剤や床仕上げ用接着剤においても、復元性や耐クリープ性に劣ると接着剤層が経時で変形し、天井面や床面の凹凸が生じる場合がある。更に、電気・電子・精密機器組立用接着剤の復元性や耐クリープ性が悪いと、接着剤層が経時で変形し、機器の性能低下につながる場合がある。従って、これらの接着剤用の組成物は、復元性や耐クリープ性に優れることが求められている。

シーリング材は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている。従って、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要である為、硬化物の物性として、復元性や耐久性に優れることが求められてい

る。特に、目地幅の変動の大きい建築物のワーキングジョイント（笠木、ガラス周り、窓枠・サッシ周り、カーテンウォール、各種外装パネル）用シーリング材や、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材等に用いられる組成物は、優れた復元性および耐久性が求められて
5 いる。

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）などの、炭素—錫結合を有する有機錫系触媒が広く使用されている。しかしながら、近年、有機錫系化合物はその毒性が指摘されており、また有機錫触媒を用
10 いると硬化性組成物の復元性および耐クリープ性が悪いという問題がある。

一方、（特許文献8）、（特許文献9）、（特許文献10）、（特許文献11）に記載されているように2価のカルボン酸錫塩もシラノール縮合触媒として使用できる。この2価カルボン酸錫塩を用いれば、復元率および耐クリープ性の改良された硬化物が得られる。2価カルボン酸錫塩はアミン化合物と併用することで硬化性
15 を向上させることができる。

しかしながら、2価錫触媒を用いた1液型硬化性組成物は、貯蔵後に硬化性が低下する場合があるという問題があった。（特許文献11）には、非フタル酸エステル系可塑剤を用いることで、2価錫触媒を用いても、貯蔵後に硬化遅延を起こさない技術が開示されている。

20 また（特許文献12）に、錫硬化触媒に対して酸およびアミン化合物をそれぞれ等モルよりも過剰となる割合で含有させることによって高復元率を維持したまま、応力を低くする技術が記載されている。

【特許文献1】特開昭52-73998号公報

【特許文献2】特開平5-125272号公報

25 【特許文献3】特開平3-72527号公報

【特許文献4】特開昭63-6003号公報

【特許文献5】特開昭63-6041号公報

【特許文献6】特開平1-38407号公報

【特許文献7】特開平8-231758号公報

【特許文献8】特開昭55-9669号公報

【特許文献9】特許第3062626号公報

【特許文献10】特開平6-322251号公報

5 【特許文献11】特開2000-345054号公報

【特許文献12】特開平11-116686号公報

発明の開示

本発明者らは、カルボン酸金属塩に、カルボン酸を添加することにより、復元率
10 および耐クリープ性が良好で、貯蔵後の硬化遅延の少ない1液型硬化性組成物が得
られることを見出した。

更に、本発明者らは、カルボン酸金属塩を触媒として用いる際に、添加するカル
ボン酸の量が多すぎると、接着性が低下してしまうという課題を見出した。

すなわち本発明の目的は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分とする1
15 液型硬化性組成物であって、非有機錫触媒を用いて、貯蔵前後で硬化性の変化が小
さく実用的な硬化性を有し、良好な復元性および耐クリープ性を有し、かつ良好な
接着性を有する1液型硬化性組成物を提供することを目的とする。

本発明者等は、このような問題を解決するために銳意検討した結果、この重合体
のシラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩を用いることにより復元性および
20 耐クリープ性が改善され、カルボン酸を添加することにより貯蔵後の硬化遅延が抑
えられ、さらにカルボン酸の添加量を制限することで接着性の低下が抑えられた1
液型硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

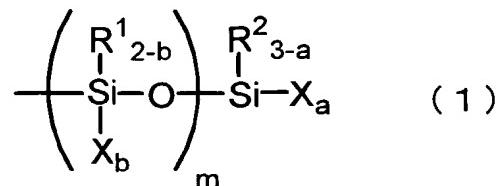
すなわち、本発明は、

(A) シロキサン結合を形成することによって架橋し得るケイ素含有基を有する有
25 機重合体、

(B) カルボン酸金属塩、および

(C) 前記(B)成分のカルボン酸金属塩のモル量より少ないモル量のカルボン
酸、を含有することを特徴とする一液型硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が 500
～50000 の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式 (1) :



(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数
5 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基または(R')₃SiO—
(R' は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基で
ある) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、X は、それぞれ独立に、
水酸基または加水分解性基である。さらに、a は 0、1、2、3 のいずれかであ
り、b は 0、1、2 のいずれかであり、a と b とが同時に 0 になることはない。ま
た、m は 0 または 1～19 の整数である) で表されるケイ素含有基を、1 分子あたり、
10 平均して 1 個以上有することを特徴とする前記の 1 液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、X がアルコキシ基であることを特徴とする前記
の 1 液型硬化性組成物に関する。

15 更に好ましい実施態様としては、(A) 成分の有機重合体が、ポリオキシアルキ
レン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ) アクリル酸エステル系重合体、か
らなる群から選択される 1 つ以上である前記いずれかの 1 液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロ
20 ピレン系重合体である前記の 1 液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(B) 成分が、カルボン酸錫塩である前記いず
れかの 1 液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(B) 成分が、2 価のカルボン酸錫塩である前
記の 1 液型硬化性組成物に関する。

25 更に好ましい実施態様としては、(B) 成分が、カルボン酸を構成するカルボニ

ル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩である前記いずれかの1液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(C)成分が、脂肪酸である前記いずれかの1液型硬化性組成物に関する。

5 更に好ましい実施態様としては、(C)成分が、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸である前記の1液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、0.01～20重量部の(B)成分、(B)成分のモル量より少ないモル量かつ0.01～20重量部の(C)成分を含有することを特徴とする前記いずれかの1液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(D)成分として、アミン化合物をさらに含有することを特徴とする前記いずれかの1液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(D)成分のアミン化合物が、第1級アミンである前記の1液型硬化性組成物に関する。

15 更に好ましい実施態様としては、(D)成分のアミン化合物が、置換基として、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を含有するアミン化合物である前記いずれかの1液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(D)成分のアミン化合物が、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物である前記の1液型硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、0.01～20重量部の(D)成分を含有することを特徴とする前記いずれかの1液型硬化性組成物に関する。

また、本発明に係る硬化性組成物の好ましい実施態様としては、前記いずれかの1液型硬化性組成物を用いてなる、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用

シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材が挙げられる。

以上のように、(A) シロキサン結合を形成することによって架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体、(B) カルボン酸金属塩、および(C) (B) 成分のカルボン酸金属塩のモル量より少ないモル量のカルボン酸を含有する一液型硬化性組成物は、高復元率、高耐クリープ性を有し、貯蔵後に硬化活性をほとんど低下させることなく、かつ良好な接着性を有する硬化物を与える。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳しく説明する。

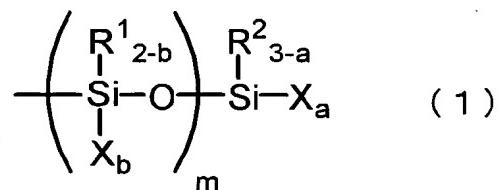
本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロプロレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体；(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等のモノマーをラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記有機重合体中のビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン

6・10、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成
分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと
塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフ
5 タレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリオキシ
アルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、(メタ)アクリル
酸エステル系重合体、ポリカーボネート系重合体等が入手や製造が容易であるこ
とから好ましい。

さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエン等の飽和
10 炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル酸エステ
ル系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れること
から特に好ましい。

反応性ケイ素基を有する有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原
子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シラノール縮合触媒によって加速さ
15 れる反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。反応性
ケイ素基としては、一般式(1)：



(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素
数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または(R')₃SiO
20 - (R'は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基
である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立
に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかで
あり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。
また、mは0または1～19の整数である)で表される基があげられる。

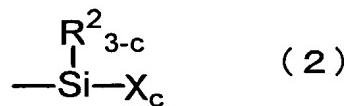
25 加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよ

い。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + m \times b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なるてもよい。

反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

とくに、一般式(2)：



(式中、 R^2 、 X は前記と同じ。 c は1～3の整数)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

また上記一般式(1)、(2)における R^1 および R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R' がメチル基、フェニル基等である(R')₃SiOーで示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。活性が高く良好な硬化性が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好まし

い。また、貯蔵安定性の点からはジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基などの、ケイ素原子上に3つの加水分解性基を有する反応性ケイ素基は、得られる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の観点から特に好ましい。また、トリエトキシシリル基は、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールが、エタノールであり、より高い安全性を有することから特に好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

(ロ) (イ) 法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

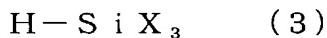
(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

以上の方法のなかで、(イ) の方法、または(ハ) のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られる為に好ましい。更に、(イ) の方法で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体は、(ハ) の方法で得られる有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性組成物となること、また、(ロ) の方法で得られる有機重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いことから、(イ) の方法が特に好ましい。

(イ) の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシリル、トリエトキシシリル

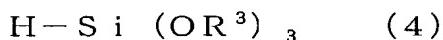
ン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取り扱いやすいために最も好ましい。アルコキシシラン類の中で、メチルジメトキシシランは、入手し易く、得られる有機重合体を含有する硬化性組成物の硬化性、貯蔵安定性、伸び特性、引張強度が高い為に特に好ましい。

上記ヒドロシラン化合物の中で、一般式（3）：



（式中3個のXは、それぞれ独立に水酸基または加水分解性基を示す。）で表されるヒドロシラン化合物は、該ヒドロシラン化合物の付加反応により得られる有機重合体からなる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きい為に好ましい。一般式（3）で表されるヒドロシラン化合物の中で、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、および、トリイソプロポキシシラン等のトリアルコキシシラン類がより好ましい。

前記トリアルコキシシラン類の中でも、トリメトキシシランなどの炭素数が1のアルコキシ基（メトキシ基）を有するトリアルコキシシランは、不均化反応が速く進行する場合があり、不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。取り扱い上の安全性の観点から、一般式（4）：



（式中3個のR³は、それぞれ独立に炭素数2から20の1価の有機基である）で表される炭素数が2以上のアルコキシ基を有するトリアルコキシシランを用いることが好ましい。入手性、取り扱い上の安全性、得られる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性、の観点から、トリエトキシシランが最も好ましい。

（ロ）の合成法としては、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有す

る化合物を、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
5 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

(ハ) の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、たとえば、特開平3-4
10 7825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これら
15 に限定されるものではない。

前述したように、トリメトキシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジメトキシシランが反応性が高く、反応の制御が困難な化合物が生じる。しかし、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(ロ) または(ハ) の合成法を用いることが好ましい。

反応性ケイ素基を有する有機重合体は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において500~50,000程度、より好ましくは1,000~30,000である。数平均分子量が500未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、50000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

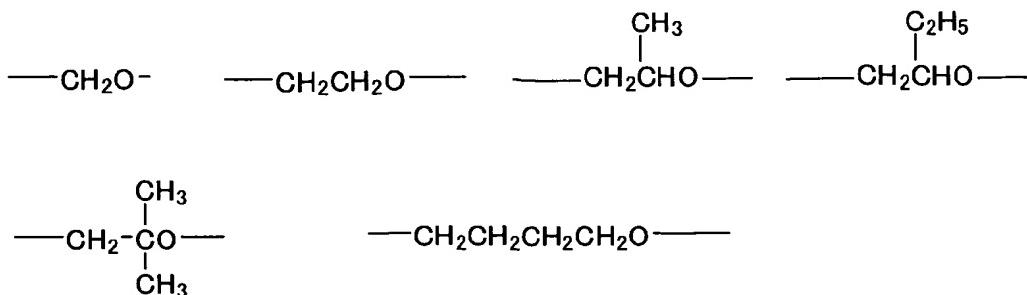
高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物を得るために、反応性ケイ素基を有する有機重合体に含有される反応性基は重合体 1 分子中に平均して少なくとも 1 個、好ましくは 1. 1 ~ 5 個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性基の数が平均して 1 個未満になると、硬化性が不充分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

また、本発明では高復元性、高耐久性で、高耐クリープ性を示す硬化物を得る目的で、1 分子中に含有される反応性ケイ素基が平均して 1. 7 ~ 5 個存在する有機重合体を用いることができる。この反応性ケイ素基のシラノール縮合により架橋した硬化物は、良好な復元性を示し、1 分子当たりの反応性ケイ素基の数が平均して 1. 7 個よりも少ない有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。復元性、耐久性および耐クリープ性改善の観点からは、有機重合体 1 分子中に含有される反応性ケイ素基が平均して 2 ~ 4 個であるのがより好ましく、2. 3 ~ 3 個であるのが特に好ましい。1 分子あたりの反応性ケイ素基の数が 1. 7 個よりも少ない場合には、本発明の硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が十分でない場合があり、5 個よりも大きい場合には、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式 (5) :



(式中、 R^4 は 2 個の有機基であり、炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式 (5) における R^4 は、炭素数 1 ~ 14 の、さらには 2 ~ 4 の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式 (5) で示される繰り返し単位の具体例としては、



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等に使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物—ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号等に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11-060722号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、あげられるが、特に限定されるものではない。

上記ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と上記一般式(5)の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げることができる。

前記のウレタン反応に基づいて主鎖骨格中に生成する(チオ)ウレタン結合、尿

素結合、置換尿素結合等に含まれるアミドセグメント ($-NR''-CO-$) (R'' は、水素原子または置換あるいは非置換の1価炭化水素基である。) が多いと、有機重合体の粘度が高くなり、作業性の悪い組成物となる場合がある。従って、有機重合体の主鎖骨格中に占めるアミドセグメントの量は、3重量%以下であることが
5 好ましく、1重量%以下であることがより好ましく、アミドセグメントを実質的に含まないことが最も好ましい。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭4
5-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54
-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-1641
10 23号、特公平3-2450号、米国特許3632557、米国特許434505
3、米国特許4366307、米国特許4960844等の各公報に提案されてい
るもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-2
15 15623号、同61-218632号、特開平3-72527号、特開平3-4
7825号、特開平8-231707号の各公報に提案されている数平均分子量
6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキ
シアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、単独で使用し
てもよいし2種以上併用してもよい。

前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有
20 しない重合体であり、その骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1
-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノ
マーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化
合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水
素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポ
25 リブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、
また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましく、合成の容易さから、
イソブチレン系重合体が特に好ましい。

主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体であるものは、耐熱性、耐候性、耐久性、及

び、湿気遮断性に優れる特徴を有する。

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されてもよいし、他単量体との共重合体でもよいが、ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰り返し単位を50重量%以上含有するものが好ましく、80重量%以上含有するものがより好ましく、90～99重量%含有するものが特に好ましい。

飽和炭化水素系重合体の合成法としては、従来、各種重合方法が報告されているが、特に近年多くのいわゆるリビング重合が開発されている。飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニファーレン重合（J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁）を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500～100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開平1-197509号、特許公報第2539445号、特許公報第2873395号、特開平7-53882号の各明細書などに記載されているが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

前記（メタ）アクリル酸エステル系重合体の主鎖を構成する（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-t e r t -ブチル、（メタ）アクリル酸-n-ペンチル、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）ア

クリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体では、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとともに、以下ビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステ

アリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる（メタ）アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性（耐寒性）にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸-2-メトキシエチルやアクリル酸-2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸-2-メトキシエチル／アクリル酸-2-エトキシエチル等の組合せが挙げられる。

リル酸-2-メトキシエチル（重量比で40～50／20～30／30～20）の共重合体が挙げられる。本発明においては、これら的好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これら的好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

（メタ）アクリル酸エステル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い（メタ）アクリル酸エステル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体を得るために、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

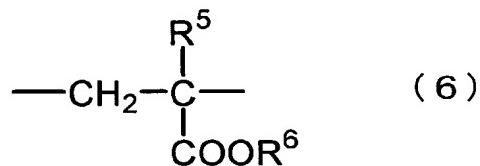
「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117卷、5614頁などが挙げられる。

反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製法としては、たとえば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報等に、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

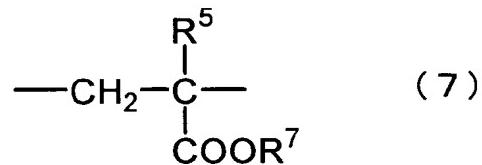
上記の反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式（6）：



（式中、R⁵は水素原子またはメチル基、R⁶は炭素数1～8のアルキル基を示す）で表される炭素数1～8のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式（7）：



（式中、R⁵は前記と同じ、R⁷は炭素数10以上のアルキル基を示す）で表される炭素数10以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレン

ドして製造する方法である。

前記一般式（6）のR⁶としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基があげられる。なお、R⁶のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

前記一般式（7）のR⁷としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、R⁷のアルキル基はR⁶の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

該（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の分子鎖は実質的に式（6）及び式（7）の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式（6）及び式（7）の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式（6）及び式（7）の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

また式（6）の単量体単位と式（7）の単量体単位の存在比は、重量比で95：5～40：60が好ましく、90：10～60：40がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい式（6）及び式（7）以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジェチルアミノエチルアクリレート、ジェチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

さらに、反応性ケイ素官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を

ブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で（メタ）アクリル酸エステル系单量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に5具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

本発明において（B）成分として、カルボン酸金属塩を使用する。このカルボン酸金属塩は、本発明の（A）成分である有機重合体に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として機能するものであり、他のシラノール縮合触媒と比較して、10得られる硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性を高めることができる。

（B）成分のカルボン酸金属塩としては、カルボン酸錫、カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉛、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタン、カルボン酸バナジウム、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸ニッケル、カルボン酸セリウムが触媒活性が高いことから好ましく、更にはカルボン酸錫、カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉛、カルボン酸チタン、カルボン酸鉄、カルボン酸ジルコニウムがより好ましく、特にカルボン酸錫が好ましく、2価のカルボン酸錫が最も好ましい。

ここでカルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸としては、カルボニル炭素を20含めた炭素数が2～40の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が好適に使用され、入手性の点から炭素数2～20の炭化水素系のカルボン酸が特に好適に使用され得る。

具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘptaデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン

酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、ブニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリノ酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、クエン酸、イソ

クエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。その他、アラニン、ロイシン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸が挙げられる。

特に入手が容易で安価であり、(A)成分との相溶性が良好である点から、前記カルボン酸は、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸などが好ましい。

前記カルボン酸の融点が高い（結晶性が高い）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩もまた同様に融点が高くなり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。従って、前記カルボン酸の融点は、65°C以下であることが好ましく、-50～50°Cであることがより好ましく、-40～35°Cであることが特に好ましい。

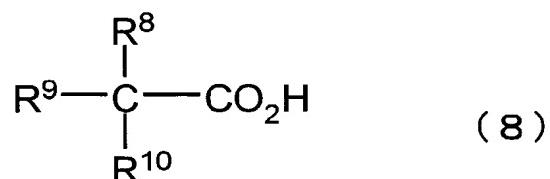
また、前記カルボン酸の炭素数が大きい（分子量が大きい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、固状または粘度の高い液状となり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。逆に、前記カルボン酸の炭素数が小さい（分子量が小さい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、加熱によって揮発しやすい成分を多く含み、カルボン酸金属塩の触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした（薄層）条件では加熱による揮発が大きく、カルボン酸金属塩の触媒能が大きく低下する場合がある。従って、前記カルボン酸は、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～20であることが好ましく、6～17であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。

カルボン酸金属塩の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸の金属塩であることが好ましく、モノカルボン酸の金属塩であることがより好ましい。

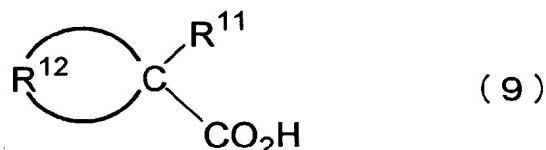
また、前記カルボン酸金属塩(B)は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級

炭素であるカルボン酸金属塩（2-エチルヘキサン酸錫など）や4級炭素であるカルボン酸金属塩（ネオデカン酸錫、ピバル酸錫など）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩が特に好ましい。また、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩は、その他のカルボン酸金属塩に比べ、接着性にも優れる。

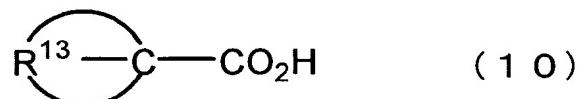
カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩の酸基を有するカルボン酸としては一般式（8）：



（式中、R⁸、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立した置換または非置換の1価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。）で表される鎖状カルボン酸、または一般式（9）：



（式中、R¹¹は置換または非置換の1価の有機基、R¹²は置換または非置換の2価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。）および一般式（10）：



（式中、R¹³は置換または非置換の3価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。）で表される構造を含有する環状カルボン酸が挙げられる。具体的に例示すると、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン

酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4, 4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-カルボン酸、ビシクロ[2. 2. 2]オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸などが挙げられる。このような構造を含有する化合物は天然物に多く存在するが、これらも使用できる。

(A) 成分との相溶性、および作業性が良好である点から、モノカルボン酸金属塩がより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸金属塩がより好ましい。

上記から、本発明に使用する (B) 成分としては、具体的にピバル酸錫、ネオデカン酸錫、バーサチック酸錫、2, 2-ジメチルオクタン酸錫、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸錫、ネオデカン酸ビスマスが好ましく、ネオデカン酸錫、バーサチック酸錫、2, 2-ジメチルオクタン酸錫、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸錫がより好ましい。

本発明における (B) 成分のようなカルボン酸金属塩を用いると、(A) 成分である有機重合体の硬化物の復元性、耐久性、耐クリープ性を向上させるだけでなく、耐水接着性や高温高湿度条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、汚染性、表面耐候性、耐熱性、ガラス耐候接着性、コンクリート接着性等に対しても効果がある。

(B) 成分の使用量としては、(A) 成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.5~10重量部程度が好ましい。(B) 成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が充分に進行し難くなる傾向がある。一方、(B) 成分の配合量がこの範囲を上回ると可

使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなる傾向があり、また、貯蔵安定性が悪くなる傾向がある。

また、前記の各種カルボン酸金属塩は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせて使用することができる。

5 本発明では（C）成分としてカルボン酸を使用する。（C）成分として用いるカルボン酸は、本発明の1液型硬化性組成物の硬化活性を向上させる効果を持ち、更に貯蔵後の硬化遅延を抑える効果を持つ。

（C）成分のカルボン酸としては、（B）成分である前述のカルボン酸金属塩の酸基を有する各種カルボン酸を例示することができる。

10 前記カルボン酸は、カルボン酸金属塩（B）と同様に、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～20であることが好ましく、6～17であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。また、カルボン酸の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。更に、前記カルボン酸は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素であるカルボン酸（2-エチルヘキサン酸など）や4級炭素であるカルボン酸（ネオデカン酸、ピバル酸など）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。

入手性、硬化性、作業性の点から、カルボン酸としては、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。

（C）成分のカルボン酸を用いると、（A）成分である有機重合体の硬化物の復元性、耐久性、耐クリープ性および、耐水接着性、高温高湿度条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、表面耐候性、汚染性、耐熱性、ガラス耐候接着性、コンクリート接着性等に対しても効果がある。

（C）成分の使用量としては、（B）成分のモル量より少ないモル量であることが必要であり、かつ（A）成分100重量部に対し、0.01～20重量部程度が好ましく、更には0.5～10重量部程度が好ましい。（C）成分の配合量がこの

範囲を上回ると接着性が低下してしまい、また可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがある。一方、(C)成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また貯蔵後に硬化遅延が起こる場合がある。

また、前記の各カルボン酸は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせて
5 使用することができる。

一方、(B)成分のカルボン酸金属塩および、(C)成分のカルボン酸のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒として(D)成分であるアミン化合物を添加することができる。

(D)成分のアミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペントデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第1級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第2級アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第3級アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ

(5, 4, 0) ウンデセンー7 (D B U) 、 1, 5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 (D B N) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これら (D) 成分としては、 (D) 成分自体の構造や (A) 成分との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる (A) 成分の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。例えば (A) 成分としてポリオキシアルキレン系重合体を用いる場合は、助触媒能の高さから、オクチルアミン、ラウリルアミン等の第1級アミンが好ましく、また、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物が好ましい。ここで言うヘテロ原子としてはN、O、S等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このようなアミン化合物としては、上記のその他のアミン類に例示されたものなどが挙げられる。その中でも、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましい。このようなアミン化合物としては、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-(1-ピペラジニル) プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン等が挙げられる。中でも3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミンが助触媒能の高さから、より好ましい。3-ジエチルアミノプロピルアミンは接着性、作業性、貯蔵安定性も良好な硬化性組成物を与えることから、特に好ましい。また、(A) 成分としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシリルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。

前記 (D) 成分であるアミン化合物の配合量は、(A) 成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が充分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎて、作業性

が悪くなる傾向がある。また、逆に硬化速度が遅くなる場合がある。

本発明の硬化触媒として、カルボン酸金属塩を使用するが、本発明の効果を低下させない程度に他の硬化触媒を併用することもできる。具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、ビス（アセチルアセトナト）ジイソプロポキシチタンなどのチタン化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ビス（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ビス（メチルマレエート）、ジブチル錫ビス（エチルマレエート）、ジブチル錫ビス（ブチルマレエート）、ジブチル錫ビス（オクチルマレエート）、ジブチル錫ビス（トリデシルマレエート）、ジブチル錫ビス（ベンジルマレエート）、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス（エチルマレエート）、ジオクチル錫ビス（オクチルマレエート）、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ビス（ノニルフェノキサイド）、ジブテニル錫オキサイド、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジブチル錫ビス（エチルアセトアセトナート）、ジブチル錫オキサイドシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価の有機錫化合物；アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトナート）などのジルコニウム化合物類が挙げられる。これらの硬化触媒を併用させることにより、触媒活性が高くなり、深部硬化性、薄層硬化性、接着性等が改善される。しかしながら、有機錫化合物は添加量に応じて、得られる硬化性組成物の硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性が低下する。

また、本発明の組成物には、シリケートを用いることができる。このシリケートは、架橋剤として作用し、本発明の（A）成分である有機重合体の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。また更に、接着性および耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が使用できる。シリケートを使用する場合、その使用量は（A）成分の有機重合体100重量部に対して

0. 1～20重量部、好ましくは0. 5～10重量部である。

シリケートの具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メトキシリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン（テトラアルキルシリケート）、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40（いずれもコルコート（株）製）等が挙げられる。

本発明の組成物には充填剤を添加することができる。充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスミクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機ミクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は（A）成分の重合体100重量部に対して1～250重量部、好ましくは10～200重量部である。

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水

ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。炭酸カルシウムを使用する場合、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は0.5 μm以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は1 μm以上が好ましく表面処理されていないものを用いることができる。

組成物の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性（キレなど）向上には、バルーンの粒径は0.1 mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5～300 μmが好ましい。

本発明の組成物は硬化物の耐薬品性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地や外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物に直径が0.1 mm以上、好ましくは0.1～5.0 mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのよ

うな高級感のある外壁と調和し、耐薬品性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

5 鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-530
63号公報に記載されているように次の通りである。

直径は0.1mm以上、好ましくは0.1~5.0mm程度であり、外壁の材
質、模様等に合わせて適當な大きさのものが使用される。0.2mm~5.0mm
程度や0.5mm~5.0mm程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合
10 には、厚さが直径の1/10~1/5程度の薄さ(0.01~1.00mm程度)
とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリ
ング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主
材内に混合される。

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物等の組成物10
15 重量部に対して、1~200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状
または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成
樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるた
めに、外壁の材質、模様等に合わせて、適當な色に着色される。

20 好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

また、同様の目的でバルーン(好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの)を
用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図
ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-25
1618号公報に記載されているように次の通りである。

25 バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの材料とし
ては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿
素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに
限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、

積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えがない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が 0. 1 mm以上であることが好ましい。0. 2 mm～5. 0 mm程度や0. 5 mm～5. 0 mm程度のものも使用可能である。0. 1 mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0. 1 mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25 v o 1 %の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5 v o 1 %未満であるとざらつき感がなく、また25 v o 1 %を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22 v o 1 %である。

バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35°C以上の第1級および／または第2級アミンを添加することができる。

バルーンの具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載

されている。

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm～1mm、さらには0.2～0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5～100重量%、さらには20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

本発明の組成物には可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；トリクロレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類をあげることができる。

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持する。更に、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジェチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジェチレングリ

コール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量500以上、さらには1000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエンーアクリロニトリル、ポリクロロプロレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの高分子可塑剤のうちで、(A) 成分の重合体と相溶するものが好ましい。この点からポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、表面硬化性および深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でもアクリル系重合体および／又はメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体がさらに好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500～15000であるが、より好ましくは800～10000であり、さらに好ましくは1000～8000、特に好ましくは1000～5000である。最も好ましくは1000～3000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以

下が特に好ましく、1. 30以下が最も好ましい。

数平均分子量はビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布(M_w/M_n)GPC法(ポリスチレン換算)で測定される。

5 また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有しないものでよいが、反応性ケイ素基を有してもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1分子あたり平均して1個以下、さらには0.8個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量は(A)成分の重合体より低いことが必要である。

可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤の使用量は、(A)成分の重合体100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

本発明の組成物には、シランカッププリング剤、シランカッププリング剤の反応物、またはシランカッププリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカッププリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -（2-アミノ

エチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ - (2- (2-アミノエチル) アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - (6-アミノヘキシル) アミノプロピルトリメトキシシラン、3- (N-エチルアミノ) -2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレайдプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレайдプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス (2-メトキシエトキシ) シラン、N- β - (カルボキシメチル) アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス (トリメトキシシリル) イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A) 100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用される。特に、0.5～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作

用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのR₃SiOHを生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのR₃SiOHを生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。

また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのR₃SiOHを生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。

物性調整剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするため20にチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。

本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の復元性を高めることができ。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽

和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ビス（2-エチルヘキシル）-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカーボキシレート（E-P S）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等があげられる。これらのなかではE-P Sが特に好ましい。エポキシ化合物は反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化を起こし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機单量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン（又はブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の单量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート（2官能）のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。（以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。）

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮

酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプロレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共に重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの单量体とジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合

体（A）100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

本発明の組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD、チヌビン144；CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARKLA-57、MARKLA-62、MARKLA-67、MARKLA-63、MARKLA-68（以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製）；サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744（以上いずれも三共株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。

本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも記載されている。

本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を

用いる場合、特開平5－70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD, チヌビン144; CHIMASSORB 119F
5 L (以上いずれも日本チバガイギー株式会社製); MARKLA-57, LA-62, LA-67, LA-63 (以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製); サノールLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744 (以上いずれも三共株式会社製)などの光安定剤が例示できる。

本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリシアゾール系、サリシレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリシアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1~1.0重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリシアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

本発明の組成物にはエポキシ樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン

などのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)の使用割合は、重量比で(A)/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。(A)/エポキシ樹脂の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靭性の改良効果がえられがたくなり、(A)/エポキシ樹脂の割合が100/1をこえると、有機重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靭性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して(A)成分を1~10重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。一方、(A)成分の硬化物の強度を改善する場合には、(A)成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。

エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の1級、2級アミン類；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような3級アミン類、及び、これら3級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメ

リット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

- 5 エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.1～300重量部の範囲である。

エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって1級アミンとケトンに分解され、生じた1級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると10液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

- 15 ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p,p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1,2,3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン； γ -アミノプロピルトリエトキシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシランなどのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサー、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペントノン、トリメチルシクロペントノン、シクロヘキサンノン、トリメチルシクロヘキサンノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエ

チルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の β -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

- 5 ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1～100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

本発明の1液型硬化性組成物の調整法としては、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；n-アロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどの

アルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲が好ましい。

5 具体的な調整法としては、（A）シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する有機重合体と（B）カルボン酸金属塩と（C）カルボン酸およびその他の添加物をミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて混合した後、加熱減圧脱水等の脱水工程を行い、完全に脱水して、実質的に問題とならないレベルまで水分量を低減した1液型硬化性組成物を、防湿性の密閉容器で保存する。

10 このようにして得られた本発明の1液型硬化性組成物は、貯蔵期間中は硬化は進行せず、これを容器から取りだし大気中の水分に曝すことにより、三次元的に網状組織を形成し、速やかに表面より硬化し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

15 本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーラント、接着剤、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。また、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、弹性接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボード等の外装材の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤等の様々な用途に利用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、復元性、耐久性およびクリープ性に優れることから、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材

張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレーディング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、として用いた場合に特に好ましい。

発明を実施するための最良の形態

つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

10 (合成例 1)

分子量約 2,000 のポリオキシプロピレンジオールと分子量約 3,000 のポリオキシプロピレントリオールの 1/1 (重量比) 混合物を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約 19,000 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GEL H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 19,000 のポリプロピレンオキシドを得た。

得られた未精製のアリル基末端ポリプロピレンオキシド 100 重量部に対し、n-ヘキサン 300 重量部と、水 300 重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水 300 重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去し、精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (以下、アリルポリマー) を得た。得られたアリルポリマー 100 重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として、メチルジメトキシシラン 1.35 重量部と 90 °C で 5 時間反応させ、メチルジメトキシシリル基末端ポリプロピレンオ

キシド（A-1）を得た。

（実施例1～4、比較例1，2）

（A）成分として、合成例1で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体（A-1）を用い、表1に示す处方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着付与剤、架橋剤および硬化触媒として（B）成分、（C）成分、（D）成分および有機錫触媒をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて混合し、1液型硬化性組成物を作製しアルミニカルトリッジに封入した。

作成した各1液型硬化性組成物を用いて、以下の要領で各種物性を調べた。

10 （硬化性試験）

カートリッジから各硬化性組成物を押し出し、厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。1分毎に表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。皮張り時間は1液カートリッジを作成してから23°C×7日貯蔵後（初期）、50°C×7日貯蔵後および50°C×4週間貯蔵後にそれぞれ測定し、貯蔵後の硬化時間の変化を調べた。結果を表1に示す。表中、貯蔵後の硬化時間の遅延率（50°C4週間貯蔵後の皮張り時間／初期の皮張り時間）が1.5未満を○、1.5以上を×とした。

（硬化物の引張物性）

20 厚さ3mmのシート状型枠に各硬化性組成物を充填し、表面を整えて、23°C×3日+50°C×4日の養生後、ダンベル型枠で打ち抜き、ダンベル型硬化物を作成した。このダンベル片を用いて、引張速度200mm／分で引張試験を行い、M50：50%引張モジュラス（MPa）、Tb：破断時強度（MPa）、Eb：破断時伸び（%）を測定した。結果を表1に示す。

25 （復元率）

上記と同様に作成したダンベル片に、間隔20mmの標線を記した。標線間20mmが40mmになるように、100%伸び状態で60°C恒温条件下に固定した。24時間後に固定を解除し23°C恒温室内に静置し、1時間後の復元率を測定した。結

果を表1に示す。

(クリープ測定)

上記と同様にしてダンベル型硬化物を作成し、ダンベル片の一端を60°Cオーブン中で固定し、ダンベル片を吊り下げた。吊り下げたダンベル片の下端に、この硬化物の上記引張物性測定にて得られたM50値の0.4倍の荷重を掛けた。荷重を掛けた直後と200時間後の標線間距離の変位差を測定した。変位差が小さい方が耐クリープ性に優れていることを表す。結果を表1に示す。

表1

	組成(重量部)		実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
(A) 成分	A-1		100	100	100	100	100	100
充填材	白艶華CCR(1)	白石工業(株)	120	120	120	120	120	120
酸化チタン	タイペークR-820	石原産業(株)	20	20	20	20	20	20
可塑剤	DIDP(2)	協和発酵(株)	30	30	30		30	30
	アクトコールP23(3)	武田薬品工業株				30		
外防止剤	ティスパロン#6500(4)	楠本化成(株)	2	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	チスピソ327(5)	チバガキヰー(株)	1	1	1	1	1	1
光安定剤	サノールLS-770(6)	三共(株)	1	1	1	1	1	1
脱水剤	A-171(7)	日本ユニカ(株)	2	2	2	2	2	2
接着付与剤	A-1120(8)	日本ユニカ(株)	3	5	5	5	5	3
架橋剤	メチルシリケート51(9)	コルコート(株)	2	2	2	2	2	2
(B) 成分	材スタンU-50(10)	日東化成(株)		3.4	3.4	3.4	3.4	
	材スタンU-28(11)	日東化成(株)	3					
(C) 成分	バーサチック10(12)	ジャパンエポキシレジン(株)	1	1	1			
	2-エチルヘキサン酸	和光純薬工業(株)	1					
(D) 成分	アクリルアミン	和光純薬工業(株)	0.75	0.75		0.75	0.75	
	DEAPA(13)	広栄化学工業(株)			0.53			
有機スズ*	材スタンU-220(14)	日東化成(株)						2
硬化時間	皮張り時間(分)	初期	141	93	67	78	106	30
		50°C 1週間貯蔵後	150	91	62	80	170	23
		50°C 4週間貯蔵後	197	110	96	63	210	30
貯蔵安定性	硬化遅延		○	○	○	○	×	○
引張物性	M50	(MPa)	0.80	0.83	0.88	0.80	0.75	0.73
	Tb	(MPa)	2.8	2.86	2.75	2.44	3.03	2.6
	Eb	(%)	485	437	380	385	536	432
復元率		(%)	74	70	71	68	72	29
クリープ特性	変位差	(mm)	2	3	3	3	3	30

- (1) : 膠質炭酸カルシウム
- (2) : フタル酸ジイソデシル
- (3) : P P G 3 0 0 0
- (4) : 脂肪酸アマイドワックス
- 5 (5) : 2-(3, 5-ジエトキシ-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール
- (6) : ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート
- (7) : トリメトキシビニルシラン
- (8) : H₂N C₂H₄NH C₃H₆Si(OMe)₃
- 10 (9) : テトラメトキシシランの縮合体(Si含有量51%)
- (10) : ネオデカン酸スズ(I I)金属(Sn)含有量: 22~24%
- (11) : 2-エチルヘキサン酸スズ(I I)金属(Sn)含有量: 28%
- (12) : ネオデカン酸
- (13) : 3-ジエチルアミノプロピルアミン
- 15 (14) : ジブチルスズ(I V)ビスアセチルアセトナート金属(Sn)含有量: 27. 5%

表1の比較例2に示すように、シラノール縮合触媒として有機4価錫であるネオスタンU-220を用いた場合には復元率および耐クリープ性が悪い。それに対し、実施例1~4および比較例1に示すように、2価のカルボン酸錫塩を用いれば、復元率および耐クリープ性は優れた結果を示した。さらに、比較例1のように、2価錫のみで酸を添加しない場合には貯蔵後に触媒活性が低下し、硬化時間が遅くなるのに対し、実施例1~4のように酸を添加すると、貯蔵後の硬化遅延がかなり抑えられた。(D)成分としてDEAPA(3-ジエチルアミノプロピルアミン)を使用すると、ラウリルアミンを使用した場合に比べ、硬化性が向上した。さらに可塑剤をPPG3000としたものは、DIDPを用いた場合に比べ若干硬化性が向上し、貯蔵後の硬化遅延は見られなかった。

(実施例5, 6、比較例3, 4)

(A) 成分として、合成例1で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-1)を用い、表2に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着付与剤、および硬化触媒として(B)成分、(C)成分、(D)成分をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて混合し、1液型硬化性組成物を作製しアルミカートリッジに封入した。

作成後23°C×7日間保管した1液カートリッジから硬化性組成物を各種被着体(陽極酸化アルミ、純アルミ、冷間圧延ステンレス鋼板、硬質PVC、FRP)に密着するように押し出し、23°C×7日養生した後、90度ハンドピール試験を行った。それぞれ硬化物の破壊状態を観察し、凝集破壊率(CF率)を調べた。各基材に対するCF率の平均が60%以上を○、60%未満を×と表す。結果を表2に示した。

表2

	組成(重量部)		実施例		比較例	
			5	6	3	4
(A) 成分	A-1		100	100	100	100
充填材	白艶華CCR(1)	白石工業(株)	120	120	120	120
酸化チタン	タイペークR-820	石原産業(株)	20	20	20	20
可塑剤	DIDP(2)	協和発酵(株)	55	55	55	55
タレ防止剤	テイスパロン6500(3)	楠本化成(株)	2	2	2	2
紫外線吸収剤	チヌビン327(4)	チハガイギー(株)	1	1	1	1
光安定剤	サノールS-770(5)	三共(株)	1	1	1	1
脱水剤	A-171(6)	日本ユニカ(株)	2	2	2	2
接着付与剤	A-1120(7)	日本ユニカ(株)	5	5	5	5
(B) 成分	オクタンU-50(8)	日東化成(株)	3.4	3.4	3.4	3.4
(C) 成分	バーサチック10(9)	ジャパンエポキシレジン(株)	0.5	1	1.5	2
(D) 成分	カーリルアミン	和光純薬工業(株)	0.75	0.75	0.75	0.75
硬化時間	皮張り時間	(分)	110	92	80	75
接着性			○	○	×	×

(1) : 膠質炭酸カルシウム

(2) : フタル酸ジイソデシル

15 (3) : 脂肪酸アマイドワックス

(4) : 2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベニゾトリアゾール

(5) : ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート

(6) : トリメトキシビニルシラン

(7) : H₂N C₂H₄NHC₃H₆Si(OMe)₃

(8) : ネオデカン酸スズ (II) 金属(Sn) 含有量: 22~24%

5 (9) : ネオデカン酸

表2に示されるように、シラノール触媒である2価錫の添加モル量（ネオスタンU-50: 3.4g / 7.4mmol）以下の酸を添加した場合（実施例6；ネオデカン酸: 1g / 5.8mmol）、2価錫の当量より多い酸を添加した場合（比較例3；ネオデカン酸: 1.5g / 8.7mmol）に比べ良好な接着性を示した。なお、ここでは（A）成分を100gとしたときの添加量を説明に用いた。

10 た。なお、ここでは（A）成分を100gとしたときの添加量を説明に用いた。

15

20

25

請求の範囲

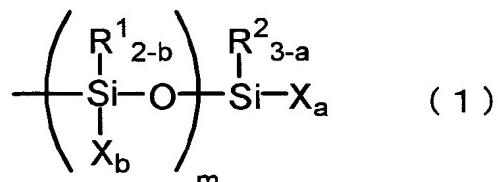
1. (A) シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体、

(B) カルボン酸金属塩、および

5 (C) 前記 (B) 成分のカルボン酸金属塩のモル量より少ないモル量のカルボン酸、

を含有することを特徴とする 1 液型硬化性組成物。

2. (A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が 500 ~ 50000 の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式 (1) :



10

(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基または (R')₃SiO— (R' は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、a は 0、1、2、3 のいずれかであり、b は 0、1、2 のいずれかであり、a と b とが同時に 0 になることはない。また、m は 0 または 1 ~ 19 の整数である) で表されるケイ素含有基を、1 分子あたり、平均して 1 個以上有することを特徴とする請求項 1 に記載の 1 液型硬化性組成物。

20 3. X がアルコキシ基であることを特徴とする請求項 2 に記載の 1 液型硬化性組成物。

4. (A) 成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ) アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される 1 つ以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

25 5. ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロピレン系重合体である請求項

4 に記載の 1 液型硬化性組成物。

6. (B) 成分が、カルボン酸錫塩である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

7. (B) 成分が、2 個のカルボン酸錫塩である請求項 6 に記載の 1 液型硬化性組成物。

8. (B) 成分が、カルボン酸を構成するカルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸金属塩である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

9. (C) 成分が、脂肪酸である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

10. (C) 成分が、カルボニル基に隣接する炭素原子が 4 級炭素であるカルボン酸である請求項 9 に記載の 1 液型硬化性組成物。

11. (A) 成分 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部の (B) 成分、(B) 成分のモル量より少ないモル量かつ 0.01 ~ 20 重量部の (C) 成分を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

12. (D) 成分として、アミン化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

13. (D) 成分のアミン化合物が、第 1 級アミンである請求項 12 に記載の 1 液型硬化性組成物。

14. (D) 成分のアミン化合物が、置換基として、少なくとも 1 つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を含有するアミン化合物である請求項 12 または 13 に記載の 1 液型硬化性組成物。

15. (D) 成分のアミン化合物が、2 位ないし 4 位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物である請求項 14 に記載の 1 液型硬化性組成物。

16. (A) 成分 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部の (D) 成分を含有することを特徴とする請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載の 1 液型硬化性組成物。

17. 請求項1～16のいずれかに記載の1液型硬化性組成物を用いてなる、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレーディング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/10, C08K5/09, C08K5/17, C09J201/10, C09J11/06,
C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09J201/10, C09J11/06,
C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-20458 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; examples (Family: none)	1-17
X	JP 5-39428 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 February, 1993 (19.02.93), Claims; examples (Family: none)	1-17
X	US 4507469 A (KANEKA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 26 March, 1985 (26.03.85), Claims; examples & JP 55-009669 A Claims; examples & GB 2029842 A & DE 2927807 A	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2003 (03.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12113

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L101/10, C08K5/09, C08K5/17, C09J201/10,
C09J11/06, C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09J201/10,
C09J11/06, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-20458 A (横浜ゴム株式会社) 2002.01.23, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17
X	J P 5-39428 A (旭硝子株式会社) 1993.02.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03.12.03	国際調査報告の発送日 24.12.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤本 保 印 4 J 9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/12113

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 X US 4507469 A (KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO KK) 1985. 03. 26, 特許請求の範囲、実施例 & JP 55-009669 A, 特許請求の範囲、実施例 & GB 2029842 A & DE 2927807 A	1-17